

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-278978

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl.

C08L 51/04

(21)Application number : 08-086766

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 09.04.1996

(72)Inventor : YAMADA TAKESHI
AKIMOTO HISAO
AOKI MASAHIKO

(54) STYRENE-BASED RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in impact-resistant strength, tensile strength and molding processability and having appearance acceptable in terms of fisheye development when molded into a sheet.

SOLUTION: This composition comprises (A) 50-95wt.% of a rubber-modified styrene-based polymer 5×10^2 to 5×10^2 poise in the melt viscosity at 240°C and a shear rate of $12 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ consisting of matrix composed of a styrene-based monomer and (meth)acrylic ester-based monomer and disperse phase, i.e., rubber particles $0.1-3.5 \mu\text{m}$ in size and 1-20wt.% in content in the matrix and (B) 5-50wt.% of another rubber-modified styrene-based polymer 1×10^3 to 1×10^4 poise in the melt viscosity consisting of matrix composed of a styrene-based monomer, (meth)acrylic ester-based monomer and, according as necessary, acrylonitrile monomer and disperse phase, i.e., rubber particles $0.05-0.5 \mu\text{m}$ in size and 20-60wt.% in content in the matrix.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-278978

(43)公開日 平成9年(1997)10月28日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 51/04識別記号
L K Y

庁内整理番号

F I
C 0 8 L 51/04

技術表示箇所

L K Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平8-86766

(22)出願日 平成8年(1996)4月9日

(71)出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72)発明者 山田 毅

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業株式会社千葉工場内

(72)発明者 秋元 久雄

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地
電気化学工業株式会社青海工場内

(72)発明者 青木 賢彦

千葉県市原市五井南海岸6 電気化学工業株式会社千葉工場内

(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】シート成形時において耐衝撃強度、引張強度、成形加工性に優れ、フィッシュアイの満足できる外観特性を有する熱可塑性樹脂を提供する。

【解決手段】連続相がスチレン系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体からなり、分散相のゴム粒子径が $0.1 \sim 3.5 \mu\text{m}$ でゴム含有量が1重量%以上20重量%であるゴム変性スチレン系重合体(A)と、連続相がスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、及び必要に応じてアクリロニトリル単量体からなり、分散相のゴム粒子径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ でゴム含有量が20～60重量%であるゴム変性スチレン系重合体(B)からなり、ゴム変性スチレン系重合体(A)の割合が50～95重量%、ゴム変性スチレン系重合体(B)の割合が5～50重量%であり、更に 240°C 、シユアレート $1.2 \times 10^3 \text{ s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1}$ でのゴム変性スチレン系重合体(A)の溶融粘度が $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ poise}$ 、ゴム変性スチレン系重合体(B)の溶融粘度が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ poise}$ であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 連続相がスチレン系単量体及び(メタ)アクリル酸エステル系単量体を重合させた共重合体aからなり、(ロ)分散相のゴム粒子の数平均粒子径が $0.1 \sim 3.5 \mu\text{m}$ でゴム含有量が1重量%以上20重量%未満であるゴム変性スチレン系重合体(A)と、

(ハ) 連続相がスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリロニトリル単量体を重合させた共重合体bからなり、(ニ)分散相のゴム粒子の数平均粒子径が $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ でゴム含有量が20～60重量%であるゴム変性スチレン系重合体

(B)からなり、ゴム変性スチレン系重合体(A)の割合が50～95重量%、ゴム変性スチレン系重合体

(B)の割合が5～50重量%であり、更に 240°C で、 $1.2 \times 10^3 \text{ Sec}^{-1}$ でのゴム変性スチレン系重合体(A)の溶融粘度が $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ poise}$ 、ゴム変性スチレン系重合体(B)の溶融粘度が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ poise}$ であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のスチレン系樹脂組成物からなるスチレン系樹脂シート。

【請求項3】 請求項1記載のスチレン系樹脂組成物からなるスチレン系樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、強度、外観特性に優れたスチレン系樹脂組成物に関するものである。又、透明性を必要とする分野においては透明で、強度、外観特性に優れたスチレン系樹脂組成物にも関するものである。

【0002】 更に詳しくは、本発明はスチレン系単量体と共役ジエン、又は共役ジエンを主体とするゴム状弾性体が分散相を形成し、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体を重合させた共重合体からなる連続相を構成する特定のゴム粒径、ゴム含量、溶融粘度を有する変性スチレン系重合体(A)と、スチレン系単量体と共役ジエン、又は共役ジエンを主体とするゴム状弾性体が分散相を形成し、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体、更に必要に応じて(メタ)アクリロニトリル単量体を重合させた共重合体からなる連続相を構成する特定のゴム粒径、ゴム含量、溶融粘度を有するゴム変性スチレン系重合体(B)とを混合して得られる樹脂組成物であって、衝撃強度、引張強度が優れ且つフィッシュアイが少なく成形加工性も良好である外観特性に優れたスチレン系樹脂組成物又はスチレン系樹脂組成物からなるシート、成形体に関するものである。

【0003】 更に詳細には、上記スチレン系樹脂組成物から得られた衝撃強度、引張強度が優れ且つフィッシュアイが少なく成形加工性も良好である外観特性に優れた

スチレン系樹脂シート及び二軸延伸スチレン系樹脂シート並びにそれらの成形体を提供するものである。ここで、フィッシュアイとは上記スチレン系樹脂組成物をシート成形、又は射出成形する際、成形品表面に発生する泡粒状の外観不良のことである。

【0004】

【従来の技術】 従来、ブタジエン-スチレン又はアクリロニトリル-ブタジエンモノマー混合物を乳化重合して得られたゴム状重合体ラテックスにスチレン、メチルメタクリレート及び必要に応じてアクリロニトリルから選ばれたモノマーを乳化グラフト重合して得られるMBS系重合体をゴム変性スチレン系重合体に混合することにより耐衝撃性の優れた熱可塑性樹脂組成物が得られることが知られている(特公昭46-32748号公報)。しかし、これらの熱可塑性樹脂組成物は確かに耐衝撃性に優れたものではあるが、引張強度が劣り、更にこれらの樹脂組成物を成形物にしたときに、成形物外観性、特に押出成形品においてフィッシュアイが存在し商品価値を損なうという欠点があった。又、フィッシュアイの原因がMBS系重合体の未溶融物であるという考えに基づき、MBS系重合体にアクリル酸エステルを共重合させることにより、フィッシュアイを改良した技術も知られている(特公平5-74617号公報)。しかしこれらの製造方法で得られた樹脂組成物の成形品には湯煙が生じ易く、更なる改良が求められている。尚、湯煙とは樹脂を射出成形する際、成形品表面に発生する湯煙状(曲線状)の外観不良である。この不良現象は、樹脂内部に著しく流動性の良好な成分が不均一に存在する場合、その部分に発生しやすいものと考えられる。このように従来の技術で得られる熱可塑性樹脂組成物は確かに、耐衝撃性に優れ、更にフィッシュアイの改良効果が認められるものの成形不良の問題が依然として解決できず必ずしも満足できるものではなく更には耐熱性も低下することにより満足した物性バランスがとれたものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このような現状から、本発明の目的は、耐衝撃性、引張強度、成形加工性に優れ、フィッシュアイの満足できる外観特性を有する熱可塑性樹脂、又、透明性を必要とする分野においては透明で、耐衝撃性、引張強度、成形加工性に優れ、フィッシュアイの満足できる外観特性を有する熱可塑性樹脂を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者は、かかる目的を果たすべく鋭意研究を重ねた結果、特定の溶融粘度を有するMBS系重合体を特定の溶融粘度を有するゴム変性スチレン系重合体に混合することにより、衝撃強度、引張強度、外観特性に優れたスチレン系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

た、すなわち本発明は、(イ)連続相がスチレン系単量体及び(メク)アクリル酸エステル系単量体を重合させた共重合体aからなり、(ロ)分散相のコム粒子の数平均粒子径が0.1~3.5 μ mでコム含有量が1重量%以上20重量%未満であるコム変性スチレン系重合体

(A)と、(ハ)連続相がスチレン系単量体、(メク)アクリル酸エステル系単量体、(メク)アクリロニトリル単量体を重合させた共重合体bからなり、(ロ)分散相のコム粒子の数平均粒子径が0.05~0.5 μ mでコム含有量が20~60重量%であるコム変性スチレン系重合体(B)からなり、コム変性スチレン系重合体

(A)の割合が50~95重量%、コム変性スチレン系重合体(B)の割合が5~50重量%であり、更に240℃、シエアレート $1.2 \times 10^3 \text{ S e c}^{-1}$ でのコム変性スチレン系重合体(A)の溶融粘度が $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ p o i s e}$ 、コム変性スチレン系重合体(B)の溶融粘度が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ p o i s e}$ であることを特徴とするスチレン系樹脂組成物、上記スチレン系樹脂組成物からなるスチレン系樹脂シート並にそれらの成形体を提供するものである。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に於いてコム変性スチレン系重合体(A)の連続相を形成するスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等が挙げられるが好ましくはスチレンである。これらは1種以上を混合して用いても良い。

【0008】本発明に於いてコム変性スチレン系重合体(A)の連続相を形成する(メク)アクリル酸エステル系単量体としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート等が挙げられるが好ましくは、メチルメタクリレート、又はn-ブチルアクリレートである。これらは1種以上を混合して用いても良い。

【0009】本発明のコム変性スチレン系重合体(A)の分散相としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン及びスチレン-ブタジエン共重合体類、スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体類等のコム状弾性体等が用いられ、これらを1種以上を混合して用いても良い。より好ましいものとしては、スチレン-ブタジエン共重合体類、スチレン-ブタジエン-ブロック共重合体類である。分散相のコム粒子の数平均粒子径は0.1~3.5 μ mの範囲であることが必要であり、より好ましくは0.2~1.4 μ m、特に好ましくは0.5~1.4 μ mである。コム粒子の数平均粒子径が0.1 μ m未満では優れた強度を得ることができず好ましくない。又、コム粒子の数平均粒子径が3.5 μ mを越えると優れた強度を得ることができなくなる。又、分散相を形成するゴムの含有量はコム変性スチレン系重合体(A)100重量部に

対し1~20重量%であることが必要であるが、好ましくは2~13重量%、特に好ましくは2~8重量%である。コム含有量が1重量%未満では優れた強度を得ることができず好ましくない。又、20重量%を越えると引張強度、流動性が低下し好ましくない。

【0010】又、透明性を必要とする場合には上記のコム粒子の数平均粒子径が1.5 μ m以下、より好ましくは0.2~1.4 μ m、特に好ましくは0.5~1.4 μ mにすること並びにコム含有量が15重量%以下、好ましくは2~13重量%、特に好ましくは2~8重量%とすることが必要であり、更にコム変性スチレン系重合体(A)の連続相を形成するスチレン系単量体及び(メク)アクリル酸エステル系単量体を重合させた共重合体aにおいて、共重合体a中のスチレン系単量体単位を30~80重量%、より好ましくは35~75重量%、特に好ましくは42~59重量%とし、同様に(メク)アクリル酸エステル系単量体単位を20~70重量%、より好ましくは25~65重量%、特に好ましくは41~58重量%の範囲にすることが必要である。共重合体a中のスチレン系単量体単位は30~80重量%以外の範囲では、スチレン系樹脂組成物の透明性が低下し好ましくない。

【0011】コム変性スチレン系重合体(A)の連続相の屈折率は特に制約されるものではないが、コム変性スチレン系重合体(A)の分散相を形成するコム状弾性体の屈折率との差を0.01以内に制御することが透明性の観点から好ましい。特に透明な成形体の場合は0.005以内が好ましい。

【0012】本発明のコム変性スチレン系重合体(B)は本発明のスチレン系樹脂組成物において強度補強材として主に用いられる。コム変性スチレン系重合体(B)の連続相を形成するスチレン系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等が挙げられるが好ましくはスチレンである。これらは1種以上を混合して用いても良い。

【0013】本発明に於いてコム変性スチレン系重合体(B)の連続相を形成する(メク)アクリル酸エステル系単量体としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-メチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソブチルアクリレート等が挙げられるが好ましくは、メチルメタクリレート、又はn-ブチルアクリレート、特に好ましくは、メチルメタクリレートである。これらは1種以上を混合して用いても良い。

【0014】本発明に於いてコム変性スチレン系重合体(B)の連続相を形成する(メク)アクリロニトリル単量体としては、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等が挙げられるが好ましくは、アクリロニトリルである。これらは1種以上を混合して用いても良い。

【0015】本発明に於いてゴム変性スチレン系重合体(B)の連続相を形成する(メタ)アクリロニトリル単量体は0~50重量%の範囲で必要に応じて加えることもできる。

【0016】ゴム変性スチレン系重合体(B)の分散相としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン及び、スチレン-ブタジエン共重合体類、スチレン-ブタジエンブロック共重合体類等のゴム状弾性体が用いられ、これらを1種以上を混合して用いても良い。より好ましいものとしては、スチレン-ブタジエン共重合体類、スチレン-ブタジエンブロック共重合体類である。分散相のゴム粒子の数平均粒子径は0.05~0.5 μ mの範囲であることが必要であり、より好ましくは0.08~0.4 μ m、特に好ましくは0.08~0.35 μ mである。ゴム粒子の数平均粒子径が0.05 μ m未満では強度補強効果が発現しないか、あるいは効果が非常に小さく好ましくない。又、ゴム粒子の数平均粒子径が0.5 μ mを越えると優れた衝撃強度を得ることができるが、引張強度、流動性が低下するので好ましくない。分散相を形成するゴムの含有量はゴム変性スチレン系重合体(B)100重量部に対し20~60重量%であることが必要であるが、好ましくは25~55重量%、特に好ましくは29~50重量%である。ゴム含有量が20重量%未満では強度補強効果が発現しないか、あるいは効果が非常に小さく好ましくない。又、60重量%を越えると引張強度、流動性が低下し好ましくない。尚、透明性を必要とする場合においてもゴム粒子の数平均粒子径が0.5 μ mを越えたり、ゴム含有量も60重量%を越えると透明性が考るので好ましくない。

【0017】本発明において、ゴム変性スチレン系重合体(B)の連続相を形成するスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリロニトリル単量体を重合させた共重合体bにおいて、それぞれの構成単位量については特に制限されないが、透明性を必要とする場合には、スチレン系単量体単位が30~80重量%、より好ましくは35~75重量%、特に好ましくは40~65重量%である。又、(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位が20~70重量%、より好ましくは25~65重量%、特に好ましくは35~60重量%である。更に(メタ)アクリロニトリル単量体単位が0~50重量%、より好ましくは0~10重量%、特に好ましくは0~6重量%である。スチレン系単量体単位が30~80重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体単位が20~70重量%以外の範囲では、スチレン系樹脂組成物の透明性が低下し好ましくない。

【0018】ゴム変性スチレン系重合体(B)の連続相の屈折率は特に制約されるものではないが、ゴム変性スチレン系重合体(B)の分散相を形成するゴム共弾性体の屈折率との差を0.01以内で制御することが透明性の観点から好ましい。特に透明な成形体の場合は0.0

05以内が好ましい。

【0019】尚、ゴム変性スチレン系重合体(A)とゴム変性スチレン系重合体(B)の屈折率は特に制約されるものではないが、ゴム変性スチレン系重合体(A)とゴム変性スチレン系重合体(B)における何れの連続相、分散相の屈折率の差が0.02以内であることが透明性の観点から好ましい。特に成形体の場合はゴム変性スチレン系重合体(A)の連続相、分散相とゴム変性スチレン系重合体(B)の連続相、分散相の屈折率の差が何れも0.01以内であることが好ましい。尚、屈折率の測定方法はトルエン10gにゴム変性スチレン系重合体1gを投入し分散させた後、遠心分離器を用いて可溶分(連続相)と不溶分(分散相)に分離する。不溶分はメタノール10gを更に加え析出させた後、濾過、乾燥後フィルムとする。連続相を含むトルエン溶液及び分散相に由来するフィルムをアッペ式屈折計を用い温度25℃の条件で測定しそれぞれの差を算出した。

【0020】本発明に於いて、ゴム変性スチレン系重合体(A)とゴム変性スチレン系重合体(B)の混合割合は、良好な衝撃強度を得るためにゴム変性スチレン系重合体(A)が50~95重量%に対し、補強材であるゴム変性スチレン系重合体(B)を5~50重量%混合する必要がある。より好ましい衝撃強度を得るためにはゴム変性スチレン系重合体(A)55~93重量%に対し、ゴム変性スチレン系重合体(B)7~45重量%、特に好ましい衝撃強度を得るためにはゴム変性スチレン系重合体(A)60~90重量%に対し、ゴム変性スチレン系重合体(B)10~40重量%を混合する必要がある。ゴム変性スチレン系重合体(B)が5重量%未満では、強度補強効果が発現しにくく好ましくない。又、ゴム変性スチレン系重合体(B)が50重量%を越えると流動性が低下し好ましくない。尚、透明性を必要とする場合には、ゴム変性スチレン系重合体(B)が50重量%を越えると透明性が低下し好ましくない。

【0021】更に、本発明に於いて、240℃、シエアラート1、 $2 \cdot 10^3 \text{ Sec}^{-1}$ でのゴム変性スチレン系重合体(A)の溶融粘度が $5 \cdot 10^2 \sim 5 \cdot 10^3 \text{ poise}$ であるが好ましくは $6 \cdot 10^2 \sim 3 \cdot 10^3 \text{ poise}$ 、ゴム変性スチレン系重合体(B)の溶融粘度が $1 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^4 \text{ poise}$ であるが、好ましくは $3 \cdot 10^3 \sim 8 \cdot 10^3 \text{ poise}$ である。ゴム変性スチレン系重合体(A)の溶融粘度が $5 \cdot 10^2 \text{ poise}$ 未満では優れた衝撃強度を得ることができず、従って補強材としてゴム変性スチレン系重合体(B)を混合しても優れた衝撃強度の樹脂組成物を得ることはできない。又、ゴム変性スチレン系重合体(A)の溶融粘度が $5 \cdot 10^3 \text{ poise}$ を越えると流動性が低下し押出性、成形性が低下し好ましくない。

【0022】ゴム変性スチレン系重合体(B)の溶融粘度が $1 \cdot 10^3 \text{ poise}$ 未満ではゴム変性スチレン系

重合体(A)に混合しても優れた補強効果を発現しない、好ましくない。又、ゴム変性スチレン系重合体の溶融粘度が 1×10^4 ポアゼを越えるとゴム変性スチレン系重合体(A)に混合して得られる樹脂組成物はフィッシュアイが発生し外観を著しく損ね商品価値を低下させ好ましくない。

【0023】本発明のゴム変性スチレン系重合体(A)を製造する方法については特に限定されないが、好ましくはスチレン系単量体と共役ジエン、又は共役ジエンを主体とするゴム状弾性体を、スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体に溶解させ塊状重合、塊状-懸濁重合又は溶液重合することにより得られる。たとえば、塊状-懸濁重合法による場合はゴム状弾性体をスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体に溶解し、その溶液をアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物や、過酸化ベンゾイル、パーオキシベンゾエート、ジパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化化合物等の開始剤を添加(これらの開始剤は1種以上混合して用いても良い)、もしくは無添加にてこの溶液を撹拌下に加熱してラジカル重合させ、重合率20~40%に達した時点で重合溶液を水中に懸濁分散させ、更に重合を行い重合体を得る。この際ニードルメルカプタン等の連鎖移動剤、ブチルベンジルテレフタレート等の可塑剤を必要に応じて使用することもできる。又、単量体、開始剤、連鎖移動剤を重合途中で別途加えることもできる。

【0024】本発明のゴム変性スチレン系重合体(B)を製造する方法については特に限定されないが、好ましくはスチレン系単量体と共役ジエン、又は共役ジエンを主体とするラテックスにスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、更に必要に応じて(メタ)アクリロニトリル単量体を乳化重合させ得られる。たとえば、ブタジエン重合体又はブタジエンを主成分とするスチレンとの共重合体ゴムラテックスにスチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、必要に応じて(メタ)アクリロニトリル単量体、架橋剤、アゾ化合物又は有機過酸化化合物等の開始剤、連鎖移動剤を加えてこの溶液を撹拌下に加熱してラジカル重合させ重合体を得る。この際ニードルメルカプタン等の連鎖移動剤、ブチルベンジルテレフタレート等の可塑剤を必要に応じて使用することもできる。又、単量体、開始剤、連鎖移動剤を重合途中で別途加えることもできる。

【0025】本発明のスチレン系樹脂組成物は、このようにして得られたゴム変性スチレン系重合体(A)とゴム変性スチレン系重合体(B)とを混合して使用される。混合方法については特に規定はなく、たとえば、バッチリミキサー、プランジエリミキサー等の公知のブレンダーであらかじめ混合し、押出機にてシート化し、射出成形、押出成形、圧縮成形等の方法により各種成形

体に成形される。又、本発明で得られるスチレン系樹脂組成物をフィルム、二軸延伸フィルム、シート等に成形し、更には、シート状あるいは射出成形品にして実用に使われる。

【0026】尚、本発明のスチレン系樹脂組成物は必要に応じて、酸化防止剤、滑剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、鉱油、難燃剤等を含有することができる。又、得られたスチレン系樹脂成形体、特にフィルム、シートの表面特性を良好にするために帯電防止剤、シリコン等の滑剤を表面に塗布してもよい。

【0027】本発明に係わるスチレン系樹脂シートを作成するには、従来から多用されている一般的な方法、例えば押出機で溶融した後、Tダイ又はインフレーション押出装置から押出す等の方法が用いられる。シート厚みは特に限定されるものではないが、0.05~2mmの範囲のものが好適に用いられる。又、上記方法で成形したシートを、一般的に知られたテンター方式、インフレーション方式等を採用して延伸倍率2~5倍の二軸延伸スチレン系シートとしても好適に用いることができる。

【0028】本発明のスチレン系樹脂からなる成形体は、衝撃強度、引張強度に優れている点に特徴がある。成形体形状については特に制限はないが、本発明のスチレン系樹脂組成物は大型成形品、例えば事務機器用収納トレイ、用紙収納トレイ、コピー用紙受け、衣装ケース、オーディオ製品収納ケース、玩具、コンピュータ用テープ収納機器、食品収納ケース、電気冷蔵庫クリスマス、事務機器部品、オーディオ機器部品、化粧品収納ケース等に最適に用いられる。又、記録媒体収納容器、例えばオーディオテープ、ビデオテープの収納容器、オーディオカセット、ビデオカセットテープ、オーディオディスク、ビデオディスク、フロッピーディスク等の収納ケース等にも好適に用いられる。又、薄肉製品、ビデオカセットテープ、オーディオテープ等のハウジング等にも用いることができる。

【0029】

【実施例】次に実施例をもって本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

(1) ゴム変性スチレン系重合体(A)の製造
 実験例1. ゴム変性スチレン系重合体A1の製造
 スチレン42、5重量%及びメチルメタクリレート57、5重量%のモノマー混合物100重量部にスチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量25%、旭化成社製商品名タフテン2000)5、0重量部を溶解し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0、04重量部、連鎖移動剤としてニードルメルカプタン0、2重量部を添加し、100℃オートクレーブ中で撹拌攪の回転数を240rpmに設定し、90℃に加熱した。重合転化率が30%に達した時に冷却して塊状重合を停止した。次いで該反応混合液に新たに重合開始剤としてジ

クミルハーフオキシサイトを0.2重量部を添加した。純水200重量部にトデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを0.001重量部、第三リン酸カルシウム0.5重量部を懸濁安定剤として添加し、攪拌下に混合液を分散させた。反応系を100℃で2時間、115℃で3.5時間、130℃で2.5時間加熱重合させた。反応終了後、洗浄、脱水後乾燥しビーズ状のコム変性スチレン系重合体A1を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-1に示した。

【0030】実験例2~5、コム変性スチレン系重合体A2、A3、A4、A5の製造

実験例1において、重合転化率30%に達するまでの攪拌翼の回転数を270(A2)、200(A3)、350(A4)、150(A5)rpmに変更した以外はコム変性スチレン系重合体A1と同様に製造し、それぞれコム変性スチレン系重合体A2、A3、A4、A5を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-1に示した。

【0031】実験例6~9、コム変性スチレン系重合体A6、A7、A8、A9の製造

実験例1において、連鎖移動剤のトードデシルメルカプタンの添加量を0.25重量部(A6)、0.15重量部(A7)、0.8重量部(A8)、0.05重量部

(A9)に変更した以外はコム変性スチレン系重合体A1と同様に製造し、それぞれコム変性スチレン系重合体A6、A7、A8、A9を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-1に示した。

【0032】実験例10~12、コム変性スチレン系重合体A10、A11、A12の製造

実験例1において、スチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量25%、旭化成社製商品名タフテン2000)の溶解量を12.0重量部(A10)、0.5重量部(A11)、3.0重量部(A12)に変更した以外はコム変性スチレン系重合体A1と同様に製造し、それぞれコム変性スチレン系重合体A10、A11、A12を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-2に示した。

【0033】実験例13、コム変性スチレン系重合体A13の製造

実験例1において、スチレン58.5重量%、メチルメタクリレート36.0重量%及びn-ブチルアクリレート5.5重量%のモノマー混合物100重量部にスチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量40%、旭化成社製商品名アサブレン670A)5.0重量部を溶解し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.04重量部、連鎖移動剤としてトードデシルメルカプタン0.2重量部を添加し攪拌下に90℃に加熱した。重合転化率が30%に達した時に冷却して塊状重合を停止した。以下コム変性スチレン系重合体A1と同様に製造し、A13を得た。得られたコム変性スチレン系重合体

の物性を表-2に示した。

【0034】実験例14、コム変性スチレン系重合体A14の製造

実験例1において、スチレン27.5重量%、メチルメタクリレート72.5重量%のモノマー混合物100重量部にスチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量25%、旭化成社製商品名タフテン2000)5.0重量部を溶解し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.04重量部、連鎖移動剤としてトードデシルメルカプタン0.2重量部を添加し攪拌下に90℃に加熱した。重合転化率が30%に達した時に冷却して塊状重合を停止した。以下コム変性スチレン系重合体A1と同様に製造し、A14を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-2に示した。

【0035】実験例15、コム変性スチレン系重合体A15の製造

実験例1において、スチレン81.5重量%、メチルメタクリレート18.5重量%のモノマー混合物100重量部にスチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量40%、旭化成社製商品名アサブレン670A)5.0重量部を溶解し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.04重量部、連鎖移動剤としてトードデシルメルカプタン0.2重量部を添加し攪拌下に90℃に加熱した。重合転化率が30%に達した時に冷却して塊状重合を停止した。以下コム変性スチレン系重合体A1と同様に製造し、A15を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-2に示した。

【0036】実験例16、コム変性スチレン系重合体A16の製造

実験例1において、スチレン63.5重量%、メチルメタクリレート24.0重量%、n-ブチルアクリレート12.5重量%のモノマー混合物100重量部にスチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量40%、旭化成社製商品名アサブレン670A)5.0重量部を溶解し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.04重量部、連鎖移動剤としてトードデシルメルカプタン0.2重量部を添加し攪拌下に90℃に加熱した。重合転化率が30%に達した時に冷却して塊状重合を停止した。以下コム変性スチレン系重合体A1と同様に製造し、A16を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-2に示した。

【0037】実験例17、コム変性スチレン系重合体A17の製造

実験例1において、スチレン61.0重量%、メチルメタクリレート39.0重量%のモノマー混合物100重量部にスチレン-ブタジエン共重合体(スチレン含量40%、旭化成社製商品名アサブレン670A)5.0重量部を溶解し、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.04重量部、連鎖移動剤としてトードデシルメルカプタン0.2重量部を添加し攪拌下に90℃に加熱

した。重合転化率が30%に達した時に冷却して塊状重合を停止した。以下ゴム変性スチレン系重合体A1と同様に製造し、A17を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の物性を表-2に示した。尚、本発明に用いたゴム変性スチレン系重合体A1～A17において連続相

と分散相を形成するゴム状弾性体の屈折率との差は全て0.01以内であった。

【0038】

【表1】

表-1 ゴム変性スチレン系重合体(A)

	構成単位の割合 重量%			塊状重合 撹拌翼回 転数 rpm	連鎖移動 剤添加量 重量部	ゴム含有 量 重量%	分散粒子 径 μm	熔融粘度 ×1000 poise
	スチレン	MMA	nBA					
A1	43.2	56.8	—	240	0.20	3.6	1.25	1.5
A2	43.1	56.9	—	270	0.20	3.5	0.50	1.4
A3	42.9	57.1	—	200	0.20	3.6	1.40	1.6
A4	42.8	57.2	—	350	0.20	3.5	0.05	1.4
A5	43.1	56.9	—	150	0.20	3.4	2.50	1.6
A6	43.1	56.9	—	240	0.25	3.5	1.27	0.71
A7	42.8	57.2	—	240	0.15	3.5	1.20	2.8
A8	43.2	56.8	—	240	0.80	3.6	1.31	0.12
A9	43.0	57.0	—	240	0.05	3.5	1.11	8.4

nBA: n-ブチルアクリレート, MMA: メチルメタクリレート

【0039】

【表2】

表-2 ゴム変性スチレン系重合体(A)

	構成単位の割合 重量%			塊状重合 撹拌翼回 転数 rpm	連鎖移動 剤添加量 重量部	ゴム含有 量 重量%	分散粒子 径 μm	熔融粘度 ×1000 poise
	スチレン	MMA	nBA					
A10	43.1	56.9	—	240	0.20	7.9	1.28	2.5
A11	43.0	57.0	—	240	0.20	0.4	1.20	0.62
A12	42.9	57.1	—	240	0.20	17.1	1.30	3.9
A13	58.4	36.0	5.6	240	0.20	2.8	1.11	0.68
A14	28.6	71.4	—	240	0.20	3.5	1.24	1.6
A15	82.5	17.5	—	240	0.20	3.6	1.26	1.4
A16	63.4	24.0	12.6	240	0.20	2.8	1.30	0.61
A17	61.9	38.1	—	240	0.20	2.8	1.08	1.5

nBA: n-ブチルアクリレート, MMA: メチルメタクリレート

【0040】 (2) ゴム変性スチレン系重合体(B)の製造

実験例18. ゴム変性スチレン系重合体B1の製造
100Lのオートクレーブにブタジエン46重量部、ス

チレン1.9重量部、水15.0重量部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.5重量部、重合開始剤として α -ブチルハイドロパーオキシド0.13重量部及びロングリット0.03重量部、硫酸第一鉄0.002重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.003重量部及びヒロリン酸ナトリウム0.1重量部、連鎖移動剤として α -ドデシルメルカプタン1.0重量部を加え、45℃で17時間重合させた。得られたゴムラテックスの数平均粒子径は0.08 μm であった。これにナトリウムスルホサクシネート0.059重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのpHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.19 μm のラテックスを得た。このゴムラテックスにスチレン1.2重量部、メチルメタクリレート2.3重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、 α -ブチルハイドロパーオキシド0.08重量部を加え、60℃で6時間反応させた。このラテックスに α -ブチルフェノール0.5重量部、シラウリルチオプロピオネート0.5重量部を添加した後塩酸により塩析し、洗浄、脱水乾燥して粉末状のゴム変性スチレン系重合体B1を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-3に示した。

【0041】実験例19~22、コム変性スチレン系重合体B2、B3、B4、B5の製造

実験例18において、ゴムラテックスの凝集条件を変更した以外はゴム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、コム変性スチレン系重合体B2、B3、B4、B5を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-3に示した。

【0042】実験例23~26、コム変性スチレン系重合体B6、B7、B8、B9の製造

実験例18において、連鎖移動剤の α -ドデシルメルカプタンを1.5重量部(B6)、0.5重量部(B7)、3重量部(B8)、0.1重量部(B9)に変更する以外はゴム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、コム変性スチレン系重合体B6、B7、B8、B9を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-3に示した。

【0043】実験例27、コム変性スチレン系重合体B10の製造

実験例18において、100Lのオートクレーブにブタジエン3.0重量部、スチレン1.2重量部、水10.0重量部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.3重量部、重合開始剤として α -ブチルハイドロパーオキシド0.08重量部及びロングリット0.02重量部、硫酸第一鉄0.0015重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.002重量部及びヒロリン酸ナトリウム0.06重量部、連鎖移動剤として α -ドデシルメルカプタン0.7重量部を加え、45℃で17時間重合さ

せた。得られたコムラテックスの数平均粒子径は0.08 μm であった。これにナトリウムスルホサクシネート0.038重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのpHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.19 μm のラテックスを得た。このゴムラテックスにスチレン2.0重量部、メチルメタクリレート3.8重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、 α -ブチルハイドロパーオキシド0.13重量部を加え、60℃で6時間反応させた。以下コム変性スチレン系重合体B1と同様に製造してコム変性スチレン系重合体B10を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-4に示した。

【0044】実験例28、コム変性スチレン系重合体B11の製造

実験例18において、100Lのオートクレーブにブタジエン5.0重量部、スチレン2.0重量部、水16.0重量部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.5重量部、重合開始剤として α -ブチルハイドロパーオキシド0.14重量部及びロングリット0.03重量部、硫酸第一鉄0.002重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.003重量部及びヒロリン酸ナトリウム0.1重量部、連鎖移動剤として α -ドデシルメルカプタン1.0重量部を加え、45℃で17時間重合させた。得られたコムラテックスの数平均粒子径は0.08 μm であった。これにナトリウムスルホサクシネート0.059重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのpHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.21 μm のラテックスを得た。このコムラテックスにスチレン1.0重量部、メチルメタクリレート2.0重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、 α -ブチルハイドロパーオキシド0.07重量部を加え、60℃で6時間反応させた。以下コム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、コム変性スチレン系重合体B11を得た。得られたコム変性スチレン系重合体の物性を表-4に示した。

【0045】実験例29、コム変性スチレン系重合体B12の製造

実験例18において、100Lのオートクレーブにブタジエン1.5重量部、スチレン6重量部、水5.0重量部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.16重量部、重合開始剤として α -ブチルハイドロパーオキシド0.01重量部及びロングリット0.01重量部、硫酸第一鉄0.0007重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.001重量部及びヒロリン酸ナトリウム0.03重量部、連鎖移動剤として α -ドデシルメルカプタン0.3重量部を加え、45℃で17時間重合させ

た。得られたゴムラテックスの数平均粒子径は0.08 μm であった。これにナトリウムスルホサキシネート0.02重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのpHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.17 μm のラテックスを得た。このゴムラテックスにスチレン27重量部、メチルメタクリレート52重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、 γ -ブチルハイドロパーオキシド0.18重量部を加え、60℃で6時間反応させた。以下ゴム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、ゴム変性スチレン系重合体B12を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の物性を表-4に示した。

【0046】実験例30. ゴム変性スチレン系重合体B13の製造

実験例18において、100Lのオートクレーブにブタジエン65重量部、スチレン20重量部、水200重量部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.7重量部、重合開始剤として γ -ブチルハイドロパーオキシド0.17重量部及びロングリット0.04重量部、硫酸第一鉄0.0027重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.004重量部及びピロリン酸ナトリウム0.1重量部、連鎖移動剤として γ -ブチルメルカプタン1.3重量部を加え、45℃で17時間重合させた。得られたゴムラテックスの数平均粒子径は0.08 μm であった。これにナトリウムスルホサキシネート0.008重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのpHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.25 μm のラテックスを得た。このゴムラテックスにスチレン5重量部、メチルメタクリレート10重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、 γ -ブチルハイドロパーオキシド0.03重量部を加え、60℃で6時間反応させた。以下ゴム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、ゴム変性スチレン系重合体B13を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の物性を表-4に示した。

【0047】実験例31. ゴム変性スチレン系重合体B14の製造

100Lのオートクレーブにブタジエン46重量部、スチレン19重量部、水150重量部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.5重量部、重合開始剤として γ -ブチルハイドロパーオキシド0.13重量部及びロングリット0.03重量部、硫酸第一鉄0.002重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.003重量部及びピロリン酸ナトリウム0.1重量部、連鎖移動剤として γ -ブチルメルカプタン1.0重量部を加え、45℃で17時間重合させた。得られたゴムラテッ

クスの数平均粒子径は0.08 μm であった。これにナトリウムスルホサキシネート0.059重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのpHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.19 μm のラテックスを得た。このゴムラテックスにスチレン12重量部、メチルメタクリレート20重量部、アクリロニトリル3重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、 γ -ブチルハイドロパーオキシド0.08重量部を加え、60℃で6時間反応させた。このラテックスに γ -ブチルフェノール0.5重量部、ジラウリルチオプロピオネート0.5重量部を添加した後塩酸により塩析し、洗浄、脱水乾燥して粉末状のゴム変性スチレン系重合体B14を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の物性を表-4に示した。

【0048】実験例32. ゴム変性スチレン系重合体B15の製造

実験例18において、連鎖移動剤の γ -ブチルメルカプタンを0.2重量部に変更する以外はゴム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、ゴム変性スチレン系重合体B15を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の物性を表-4に示した。

【0049】実験例33. ゴム変性スチレン系重合体B16の製造

実験例18において、100Lのオートクレーブにブタジエン46重量部、スチレン10重量部、水130重量部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.4重量部、重合開始剤として γ -ブチルハイドロパーオキシド0.11重量部及びロングリット0.03重量部、硫酸第一鉄0.017重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.003重量部及びピロリン酸ナトリウム0.1重量部、連鎖移動剤として γ -ブチルメルカプタン0.9重量部を加え、45℃で17時間重合させた。得られたゴムラテックスの数平均粒子径は0.08 μm であった。これにナトリウムスルホサキシネート0.051重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのpHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.19 μm のラテックスを得た。このゴムラテックスにスチレン4.5重量部、メチルメタクリレート39.5重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、 γ -ブチルハイドロパーオキシド0.10重量部を加え、60℃で6時間反応させた。以下ゴム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、ゴム変性スチレン系重合体B16を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の物性を表-4に示した。

【0050】実験例34. ゴム変性スチレン系重合体B17の製造

実験例18において、100Lのオートクレーブにブタジエン46重量部、スチレン19重量部、水150重量部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.5重量部、重合開始剤としてタープチルハイドロパーオキサイド0.13重量部及びロンガリット0.03重量部、硫酸第一鉄0.002重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.003重量部及びピロリン酸ナトリウム0.1重量部、連鎖移動剤としてードデシルメルカプタン1.0重量部を加え、45℃で17時間重合させた。得られたゴムラテックスの数平均粒子径は0.08 μ mであった。これにナトリウムスルホサクシネート0.059重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのPHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.19 μ mのラテックスを得た。このゴムラテックスにスチレン25.5重量部、メチルメタクリレート9.5重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、タープチルハイドロパーオキサイド0.08重量部を加え、60℃で6時間反応させた。以下ゴム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、ゴム変性スチレン系重合体B17を得た。

【0051】実験例35、ゴム変性スチレン系重合体B18の製造

実験例18において、100Lのオートクレーブにブタジエン46重量部、スチレン16重量部、水150重量

部、乳化剤としてオレイン酸カリウム0.5重量部、重合開始剤としてタープチルハイドロパーオキサイド0.13重量部及びロンガリット0.03重量部、硫酸第一鉄0.002重量部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム塩0.003重量部及びピロリン酸ナトリウム0.1重量部、連鎖移動剤としてードデシルメルカプタン1.0重量部を加え、45℃で17時間重合させた。得られたゴムラテックスの数平均粒子径は0.08 μ mであった。これにナトリウムスルホサクシネート0.059重量部を加え安定化した。更に、これに0.2%塩化水素水溶液と2%水酸化ナトリウム水溶液を別々のノズルから、ラテックスのPHが8.0~9.0を保つように添加し、ラテックスを凝集肥大させ数平均粒子径0.19 μ mのラテックスを得た。このゴムラテックスにスチレン8重量部、メチルメタクリレート18重量部、n-ブチルアクリレート12重量部、ジビニルベンゼン0.04重量部、タープチルハイドロパーオキサイド0.08重量部を加え、60℃で6時間反応させた。以下ゴム変性スチレン系重合体B1と同様に製造し、ゴム変性スチレン系重合体B18を得た。得られたゴム変性スチレン系重合体の物性を表-4に示した。尚、本発明に用いたゴム変性スチレン系重合体B1~B18において、連続相と分散相を形成するゴム状弾性体の屈折率との差は全て0.01以内であった。

【0052】

【表3】

表-3 ゴム変性スチレン系重合体(B)

	構成単位の割合 重量%			連鎖移動剤 添加量 重量部	ゴム含有量 重量%	分散粒子径 μ m	熔融粘度 $\times 1000$ poise
	スチレン	MMA	その他				
B1	57.5	42.5	-	1.0	45.8	0.19	6.3
B2	57.6	42.4	-	1.0	45.9	0.09	6.2
B3	57.4	42.6	-	1.0	45.9	0.35	6.4
B4	57.5	42.5	-	1.0	45.8	0.03	6.1
B5	57.5	42.5	-	1.0	48.0	0.81	6.5
B6	57.3	42.7	-	1.5	45.7	0.20	3.5
B7	57.4	42.6	-	0.5	45.8	0.16	7.4
B8	57.5	42.5	-	3.0	45.9	0.25	0.55
B9	57.3	42.7	-	0.1	45.8	0.11	23.0

MMA:メチルメタクリレート。

【0053】

【表4】

表-4 ゴム変性スチレン系重合体(B)

	構成単位の割合 重量%			連鎖移動剤添加量 重量部	ゴム含有量 重量%	分散粒子径 μm	熔融粘度 $\times 1000$ poise
	スチレン	MMA	その他				
B 1 0	4 5. 5	5 4. 5	-	0. 7	2 9. 8	0. 1 9	6. 1
B 1 1	6 0. 8	3 9. 2	-	1. 0	4 9. 7	0. 2 1	6. 8
B 1 2	3 8. 7	6 1. 3	-	0. 3	1 4. 7	0. 1 7	5. 9
B 1 3	7 1. 2	2 8. 8	-	1. 3	6 4. 0	0. 2 5	7. 1
B 1 4	5 7. 2	3 7. 1	AN 5. 7	1. 0	4 5. 6	0. 1 9	6. 5
B 1 5	5 7. 4	4 2. 6	-	0. 2	4 5. 8	0. 1 3	1 5. 0
B 1 6	2 7. 6	7 2. 4	-	1. 0	4 5. 5	0. 1 9	6. 5
B 1 7	8 2. 6	1 7. 4	-	1. 0	4 5. 7	0. 1 9	6. 5
B 1 8	4 4. 6	3 3. 0	nBA 22. 4	1. 0	4 5. 8	0. 1 9	2. 2

MMA: メチルメタクリレート, AN: アクリロニトリル, nBA: n-ブチルアクリレート

【0054】但し、表-1～表-4の構成単位の割合は熱分解ガスクロマトグラフィー法、ゴム含有量は臭素付加法により測定した。又、分散相のゴム粒子径はコールターカウンターにより数平均粒子径として測定した。

【0055】熔融粘度はキャピラリレオメータ（東洋精機社製、キャピログラフ1B、キャピラリ L/D=4 mm/1mm）により240℃、シアレート1.2×10³Sec⁻¹で測定した。

【0056】実施例1～25、比較例1～13

(3) 樹脂組成物の製造

(1) 及び(2)によって得られたゴム変性スチレン系重合体(A)とゴム変性スチレン系重合体(B)を表-5～表-8に示した割合で混合し、押出機（アイ・ケー

・ジー株式会社PMS-40-28V）により溶融混練後ペレット化を行った。このペレットから射出成形で下記記載の各種試験法に適合する試験片を成形し物性測定を行った。又、押出機により厚み0.45mmのシートを作成し、フィッシュアイを含む特性評価を行った。更に、射出成形機（新潟鉄工株式会社製2オンスインラインスクリー）を用い、220℃、金型温度40℃の条件下で30mm×60mm×90mmの箱状トレイ（3mm厚）を成形し、成形品の特性を評価した。各々の結果を表-5、表-6、表-7及び表-8に示した。

【0057】

【表5】

表-5 樹脂組成物実施例

	樹脂配合組成				物 性						シート特性			成形体特性		
	ゴム変性スチレン系重合体(A)		ゴム変性スチレン系重合体(B)		I Z O D 衝撃強度	引張強度	伸び	MFR	曇度	全光線透過率	デュポン衝撃強度	透明性	フィッシュアイ	破壊エネルギー	透明性	湯シワ
	種類	配合量重量%	種類	配合量重量%												
					kg・cm/cm	kg/cm ²	%	g/10分	%	%	J	ランク	ランク	kg・cm	ランク	ランク
実施例1	A1	80	B1	20	10.8	420	65	3.0	2.0	90	1.4	○	A	150	○	A
実施例2	A1	60	B1	40	18.4	400	80	2.5	2.2	89	2.4	○	B	280	○	A
実施例3	A2	80	B1	20	9.5	430	60	3.2	1.8	92	1.3	◎	A	120	◎	A
実施例4	A3	80	B1	20	12.5	410	70	2.8	2.1	90	1.6	○	A	170	○	A
実施例5	A6	80	B1	20	9.6	400	65	3.5	1.9	91	1.3	◎	A	125	◎	A
実施例6	A7	80	B1	20	11.9	430	65	2.6	2.1	90	1.5	○	A	160	○	A
実施例7	A10	80	B1	20	15.1	400	80	2.6	2.4	88	2.0	○	A	220	○	A
実施例8	A13	80	B1	20	9.0	410	70	3.0	1.8	92	1.2	◎	A	110	◎	B

【0058】

【表6】

表-6 樹脂組成物実施例

	樹脂配合組成				物 性						シート特性			成形体特性		
	ゴム変性スチレン系重合体(A)		ゴム変性スチレン系重合体(B)		IZOD 衝撃強度 kg・cm/cm	引張強 度	伸び	MFR	暴度	全光 線透 過率	デュポ ン衝撃 強度	透明性	フィッ シュア イ	破壊エ ネルギー	透明性	沸ジワ
			種類	配合量 重量%												
	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量%												
実施例9	A1	80	B2	20	9.3	430	60	3.1	1.8	91	◎	A	115	◎	A	
実施例10	A1	80	B3	20	12.2	410	70	2.9	2.2	89	○	A	165	○	A	
実施例11	A1	80	B6	20	9.3	410	65	3.6	1.8	91	◎	A	115	◎	A	
実施例12	A1	80	B7	20	12.1	430	60	2.8	2.2	89	○	B	165	○	A	
実施例13	A1	80	B10	20	9.6	430	60	3.2	1.8	92	◎	A	125	◎	A	
実施例14	A1	80	B11	20	13.2	400	70	2.8	2.3	88	○	A	185	○	A	
実施例15	A1	80	B14	20	10.9	420	65	3.1	2.0	90	○	A	150	○	A	
実施例16	A1	90	B1	10	9.8	430	60	3.2	1.8	91	◎	A	120	◎	A	
実施例17	A16	80	B1	20	9.2	400	75	4.1	1.7	92	◎	A	110	◎	C	
実施例18	A17	80	B18	20	8.1	410	70	4.0	1.8	92	◎	A	110	◎	D	

【0059】

【表7】

表-7 樹脂組成物比較例

	樹脂配合組成				物 性						シート特性			成形体特性		
	ゴム変性スチレン系重合体(A)		ゴム変性スチレン系重合体(B)		I Z O D 衝撃強度	引強 度	伸び	MFR	曇度	全光 線透 過率	デュボ ン衝撃 強度	透明性	フィッ シュア イ	破壊エ ネルギー	透明性	歪ジワ
	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量%	kg・cm/cm	kg/cm ²	%	g/10分	%	%	J	ランク	ランク	kg・cm	ランク	ランク
比較例1	A1	40	B1	60	23.9	380	95	1.1	4.6	82	3.2	×	B	310	×	A
比較例2	A1	97	B1	3	5.8	450	50	4.5	1.6	92	0.5	◎	A	60	◎	A
比較例3	A4	80	B1	20	7.9	440	60	3.4	1.7	92	0.8	◎	A	80	◎	A
実施例19	A5	80	B1	20	14.1	410	70	2.7	3.2	85	1.9	△	B	200	△	A
比較例4	A8	80	B1	20	6.3	380	65	4.0	1.7	92	0.6	◎	A	65	◎	A
比較例5	A9	80	B1	20	13.5	440	65	1.2	2.2	89	1.8	○	A	185	◎	A
比較例6	A11	80	B1	20	6.1	450	55	3.6	1.8	91	0.6	◎	A	65	◎	A
実施例20	A12	80	B1	20	17.2	370	85	2.3	3.1	85	2.2	△	B	250	△	A
比較例7	A1	80	B4	20	7.8	440	55	3.2	1.7	91	0.8	◎	A	80	◎	A
実施例21	A1	80	B5	20	14.2	390	75	2.4	3.4	84	1.9	△	B	200	△	A
比較例8	A1	80	B8	20	7.5	400	65	4.0	1.7	92	0.8	◎	A	80	◎	A

【0060】

【表8】

表-8 樹脂組成物比較例

	樹脂配合組成				物 性				シート特性			成形体特性		
	ゴム変性スチレン系重合体(A)		ゴム変性スチレン系重合体(B)		引張強度 kg/cm ²	伸び %	MFR g/10分	全光線透過率 %	デューボン衝撃強度 J	透明性 ランク	フィッシュアイ ランク	破壊エネルギー kg・cm	透明性 ランク	割ジワ ランク
	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量%										
比較例9	A1	80	B9	20	14.6	450	2.2	2.4	88	1.9	E	200	○	A
比較例10	A1	80	B12	20	7.7	440	4.2	1.7	92	0.6	◎	85	◎	A
実施例22	A1	80	B13	20	15.4	380	2.2	3.5	84	2.1	△	230	△	A
比較例11	A1	80	B15	20	13.5	440	2.4	2.3	88	1.8	○	185	○	A
実施例23	A14	80	B1	20	10.5	410	2.8	5.0	80	1.4	×	145	×	A
実施例24	A15	80	B1	20	10.4	420	2.9	5.2	80	1.3	×	140	×	A
実施例25	A1	80	B16	20	10.3	420	2.9	5.3	80	1.4	×	145	×	A
実施例26	A1	80	B17	20	10.5	420	2.8	5.2	80	1.4	×	145	×	A
比較例12	A1	100	-	-	3.5	480	40	1.2	93	0.3	◎	40	◎	A
比較例13	-	-	B1	100	35.2	240	98	6.0	85	5.2	×	380	△	A

【0061】但し、各特性値の測定方法は次の通りである。

(1) アイソット衝撃強度：ノッチ付きサンプルを用いASTM D-256に準じて測定した。

(2) 引張強度：ASTM D-638に準じて測定した。

(3) 伸び：ASTM D-638に準じて測定した。

(4) MFR：200℃、5kg荷重の条件下JISK-7210に準じて測定した。

(5) 曇度：2mm厚のサンプルを用いてASTM D-1003に準じて測定した。

(6) 全光線透過率：2mm厚のサンプルを用いてASTM D-1003に準じて測定した。

(7) デューボン衝撃強度：JISK-7211に準じて測定した。

(8) 破壊エネルギー：上記成形品トレイの60mm×

90mm面(3mm厚)に錘先端5R、錘径14mmφ、重量50gの錘を落下させ、割れの発生しない高さで強度を表した(n=20の平均値)。

(9) フィッシュアイ：上記にて得られたシートの長さ300mm×幅45mm(0.45mm厚)の観察により、表-9に定義したA~Eの5段階によりランク分けした。その結果を表-5、6、7、8に示した。

【0062】

【表9】

表-9

ランク	直径0.2mm以上の フィッシュアイの個数	直径0.2mm未満の フィッシュアイの個数
A	0～5	0～5
B	6～10	6～10
C	11～20	11～20
D	21～50	21～30
E	51以上	31以上

【0063】(10)シート、成形品の透明性評価
上記にて得られたシート、成形品を目視にて以下のように4段階によりランク分けした。

◎：曇りなく透明性良好 ○：若干曇るが透明性良好
△：曇りあり透明性劣る ×：かなり曇り透明性が著しく劣る

(11)湯ジワ

上記にて得られた成形品トレーの60mm×90mm面(3mm厚)を観察して表-10に定義したA～Eの5段階によりランク分けした。その結果を表-5、6、7、8に示した。

【0064】

【表10】

表-10

ランク	湯ジワの個数
A	0
B	1～5
C	6～10
D	11～15
E	16以上

【0065】

【発明の効果】本発明は、スチレン系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体を必須とする連続相とゴム状弾性体を分散相とする特定組成割合、特定分散粒子径、特定熔融粘度のゴム変性スチレン系重合体を混合することにより、衝撃強度、引張強度、外観特性、成形加工性に優れたスチレン系樹脂組成物を得ることができ、更に、透明性を必要とする場合においては、透明で、衝撃強度、引張強度、外観特性、成形加工性に優れたスチレン系樹脂組成物をも得ることができる。